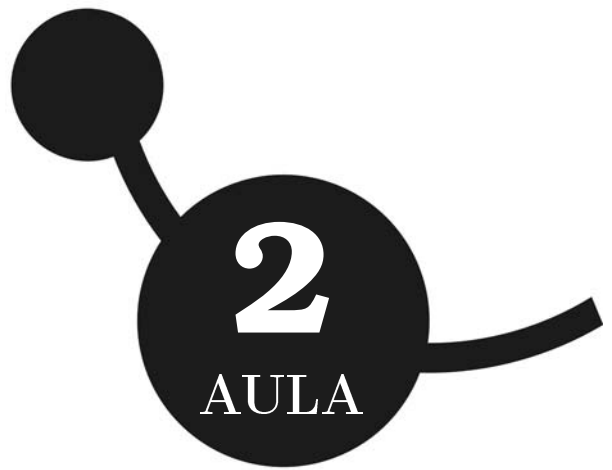
Termodinâmica II: processos

META

Detalhar processos termodinâmicos.

OBJETIVOS

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

Distinguir processos quanto a sua reversibilidade.

Interpretar processos graficamente.

Conhecer diversos tipos especiais de processos.

Saber as definições de calor específico e capacidade térmica.

Resolver problemas envolvendo estes conceitos.

PRÉ-REQUISITOS

Aula anterior, cálculo diferencial e integral.

2.1 Introdução

Prezado aluno, vamos estudar nesta aula como os sistemas mudam de estados termodinâmicos. Como visto na aula anterior, estas mudanças acontecem através de transformações, as quais são chamadas de processos termodinâmicos. Estes podem ser reversíveis ou não. Vamos apresentar a representação gráfica destes processos e estudar alguns processos especiais mediante a primeira lei da termodinâmica.

2.2 Representação gráfica de processos

*Se o sistema for composto de duas ou mais substâncias independentes, a proporção de cada substância passa a ser importante na caracterização do sistema termodinâmico.

Na cinemática de um objeto pontual, a caracterização do objeto é feita pela sua posição e velocidade, as quais estão relacionadas através das equações de movimento. Analogamente, na termodinâmica, as variáveis de estado de um sistema termodinâmico não são independentes e a equação que as relaciona é chamada de equação de estado. Por exemplo, a equação de estado de um gás ideal é

$$PV = \mathcal{N}RT, \tag{2.1}$$

onde $\mathcal{N}$ é o número de moles e R = 8,314472(15) J / K mol é a constante dos gases.

Podemos representar a equação de estado de um sistema composto por uma substância homogênea* através de uma equação

$$f(P, V, T) = 0. \tag{2.2}$$

Usando o gás ideal como exemplo, podemos ver através das eqs. (2.1) e (2.2) que $f(P, V, T) = PV - \mathcal{N}RT$.

Figura 2.1: Superfície termodinâmica. Figura retirada da ref. [1].

Por sua vez, esta equação pode ser representada graficamente através de uma superfície como ilustrado na fig. 2.1 , a qual é denominada de superfície termodinâmica.

Cada ponto $\mathcal{S} \equiv (P, V, T)$ desta superfície representa um estado termodinâmico, o qual corresponde a uma situação de equilíbrio como já foi discutido na sec. 1.2 . Em geral, o processo termodinâmico do ponto $\mathcal{S}$ para o ponto $\mathcal{S}'$ ($\mathcal{S} \rightarrow \mathcal{S}'$) passa por estados intermediários de não equilíbrio, os quais não podem ser representados por pontos da superfície $f(P, V, T) = 0$.

2.2.1 Reversibilidade de processos

É possível guiar um processo lentamente, ou seja, através de inúmeras etapas infinitesimais, onde o sistema tem um pequeno deslocamento do seu estado de equilíbrio (processo quase-estático). Desta forma, temos um processo reversível. Este tipo de transformação pode ser exemplificada pela fig. 2.2 . Na configuração (a), a

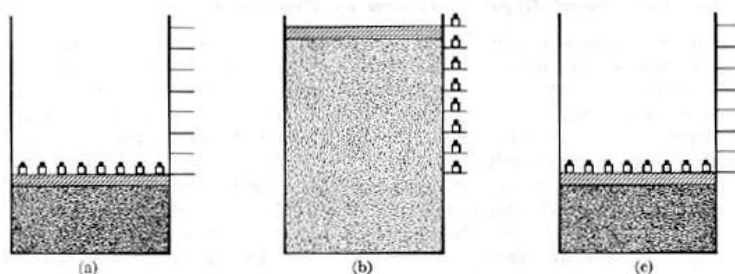



Figura 2.2: Expansão reversível de um gás. Figura retirada da ref. [1].

pressão interna do gás é igual a pressão provocada pelos pequenos pesos em cima do êmbolo e pela pressão atmosférica. Podemos remover os pesos, um a um, até que a configuração (b) seja obtida suavemente. Da mesma forma, podemos recolocar os pesos, um a um, em cima do êmbolo até que se atinja o mesmo estado inicial em (c), onde temos a mesma configuração* de (a). Sendo assim, podemos dizer que:

num ciclo inteiramente composto de processos reversíveis, o sistema pode ser arrumado de tal forma que não existam mudanças nos seus observáveis e nem no meio externo.

*Neste caso, entenda que a configuração é referente ao conjunto formado pelo gás e pelo posicionamento dos pesos (ambiente).

**Processos espontâneos são processos irreversíveis, pois o processo reverso requer ação do meio externo.

Por outro lado, um processo pode acontecer de forma abrupta, deslocando consideravelmente o sistema do seu estado de equilíbrio, sendo este um processo irreversível**. Neste caso, as características macroscópicas do sistema não são bem definidas e, consequentemente, o processo passa por estados de não equilíbrio, os quais não podem ser caracterizados por variáveis de estado. Ao final do processo irreversível, em geral, o sistema atinge um novo estado de equilíbrio com novos valores de suas variáveis de estado. Como exemplo, temos novamente a expansão de uma gás ilustrada na fig. 2.3 . Perceba em (a) que, ao retirar o peso*A*, o gás se

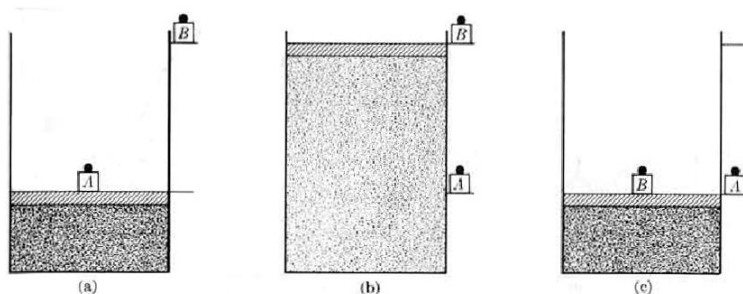



Figura 2.3: Expansão irreversível de um gás. Figura retirada da ref. [1].

expande abruptamente até atingir o estado de equilíbrio em (b). Em seguida, podemos retornar ao estado inicial colocando o peso B (de mesma massa de A) sobre o êmbolo, onde novamente de forma abrupta, o gás se comprime e retorna ao estado inicial em (c), que possui configuração diferente da de (a), pois as posições dos pesos A e B são diferentes. Com isso, podemos afirmar que: *num ciclo composto, parcial ou totalmente, de processos irreversíveis, o sistema retorna ao seu estado inicial, produzindo finitas variações observadas no meio externo.*

Como as transformações reversíveis são compostas por inúmeros estados de equilíbrio, então podemos representá-la por uma linha sobre a superfície termodinâmica, pois cada estado de equilíbrio é um ponto da superfície e, portanto, o conjunto de estados que formam esta linha também pertence à superfície. Por outro lado, um processo irreversível é composto de estados de não equilíbrio, os quais não podem ser caracterizados por variáveis de estado e, portanto, este processo não é representado graficamente no espaço das variáveis de estado.

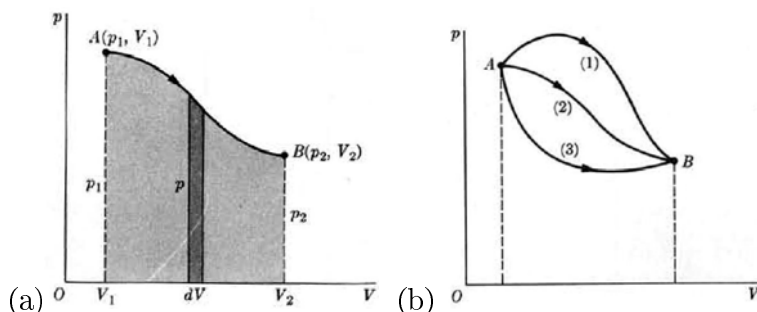



Figura 2.4: Diagramas de processos reverssíveis no plano P-V. A área sombreada em (a) representa o trabalho realizado pelo sistema na expansão. Em (b), notamos que o trabalho realizado na mudança do estado A para o B, depende do processo (caminho) que o sistema segue. Figura retirada da ref. [1].

2.2.2 Trabalho em um gráfico

É comum usar apenas duas variáveis de estado para representar um processo. Por exemplo, na fig. 2.4 (a) temos a representação gráfica de um processo de expansão no plano P-V, o qual representa uma projeção da superfície termodinâmica, como observado na fig. 2.1 . Podemos notar pela eq. (1.5) que o trabalho realizado nesta expansão é justamente

$$W_{A \to B} = \int_{V_1}^{V_2} P \, dV, \tag{2.3}$$

correspondendo à área sombreada sobre a curva, como ilustrado na figura. No entanto, a mudança do estado A para o estado B pode acontecer de inúmeras formas, como ilustrado na fig. 2.4 (b). O fato do trabalho depender do caminho é consequência de sua diferencial não ser exata, como discutido na sec. 1.4.1 . Por outro lado, a variação de energia interna do sistema é

$$\Delta U = U_B - U_A, \tag{2.4}$$

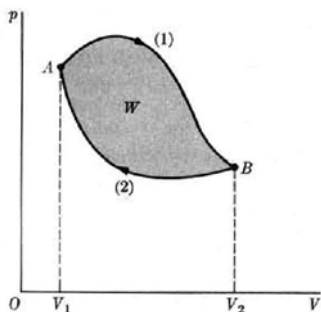



Figura 2.5: Ciclo. O trabalho realizado por um sistema num processo cíclico no sentido horário é igual a área delimitada por este ciclo no plano P-V. Figura retirada da ref. [1].

não dependendo do caminho, como consequência de dU ser uma diferencia exata e, portanto, U ser uma variável de estado.

Observe a fig. 2.5 , a qual representa um processo cíclico composto pelos subprocessos (1) e (2), onde o sistema vai do estado A para o B através de (1) e retorna para A através de (2). O trabalho do processo (1) é positivo, pois trata-se de uma expansão. Por outro lado, o trabalho do processo (2) é negativo, por ser uma compressão. Portanto, o trabalho total realizado no processo cíclico é

$$\begin{aligned} W_{\text{ciclo}} &= \oint đ\, W = \int_{(1)} đ\, W + \int_{(2)} đ\, W \\ &= \int_{(1)} P\, dV + \int_{(2)} P\, dV \\ &= \text{área abaixo de (1)} - \text{área abaixo de (2)} \\ &= \text{área interna do cíclo: } A \xrightarrow{(1)} B \xrightarrow{(2)} A. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Com isso, podemos afirmar que:
a área no plano P-V de um processo cíclico no sentido horário é igual ao trabalho realizado pelo sistema. Se o sentido do cíclico for anti-horário, o trabalho é igual em módulo à área do ciclo, porém,

com sinal negativo.

Além disso, a variação de energia interna num ciclo é sempre nula, pois,

$$\Delta U_{\text{ciclo}} = \oint d\,U = U_A - U_A = 0, \tag{2.6}$$

Consequentemente, de acordo com a primeira lei da termodinâmica [eq. (1.8)], o trabalho realizado é igual ao calor recebido por este, ou seja,

$$Q_{\text{ciclo}} = W_{\text{ciclo}}. \tag{2.7}$$

2.3 Processos especiais

Vamos apresentar alguns processos especiais para o caso em que o trabalho se deve apenas à variação de volume, ou seja, $đW = P\ dV$. Sendo assim, a primeira lei da termodinâmica pode ser escrita como

$$dU = đQ - P\ dV. \tag{2.8}$$

Processo isocórico ou isovolumétrico: é um processo no qual o volume permanece constante, ou seja, $dV = 0$. Logo, a eq. (2.8) se reduz à

$$dU_V = đQ_V, \qquad V = \text{cte.}, \tag{2.9}$$

onde o índice V representa que esta equação é válida apenas para volume constante. Integrando a eq. (2.9), obtemos

$$\Delta U \equiv U - U_0 = Q_V, \qquad V = \text{cte.} \tag{2.10}$$

Podemos agora introduzir o conceito de capacidade térmica, a qual é definida como a taxa do calor absorvido por um

sistema por unidade de temperatura, ou seja

$$C \equiv \frac{đQ}{dT}. \tag{2.11}$$

No caso de volume constante, através da eq. (2.9) podemos escrever

$$C_V \equiv \frac{đQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{2.12}$$

onde a derivada parcial $\partial U/\partial T$ deve ser calculada, tratando V como um parâmetro constante. Outra grandeza interessante, é o calor específico, o qual é a capacidade térmica, normalizada pela massa do sistema, ou por alguma quantidade que represente a quantidade de partículas do sistema, como o próprio número de partículas ou número de moles. Sendo assim, o calor específico molar de um sistema é definido como

$$c \equiv \frac{C}{\mathcal{N}}. \tag{2.13}$$

No caso de volume constante temos,

$$c_V = \frac{1}{\mathcal{N}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \tag{2.14}$$

Diferente da capacidade térmica, a qual depende do tamanho do sistema, o calor específico é uma característica da substância que forma o sistema.

Processo isobárico: é um processo no qual a pressão permanece constante, ou seja, $dP = 0$. Podemos fazer

$$d(PV) = P\ dV + V\ dP, \tag{2.15}$$

e portanto, à pressão constante, temos

$$P\ dV_P = d(PV)_P. \tag{2.16}$$

Neste caso, a eq. (2.8), pode ser escrita como

$$dU_P = đQ_P - d(PV)_P, \qquad P = \text{cte.}, \tag{2.17}$$

e, consequentemente,

$$đQ_P = dU_P + d(PV)_P = d(U + PV)_P = dH_P, \tag{2.18}$$

onde a grandeza

$$H \equiv U + PV \tag{2.19}$$

é chamada de entalpia do sistema, a qual possui unidade de energia.

Além disso, vimos na eq. (1.6) que o trabalho realizado pelo sistema num processo isobárico é

$$W_P = P(V - V_0). \tag{2.20}$$

A capacidade térmica à pressão constante é

$$C_P \equiv \frac{đQ_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \tag{2.21}$$

da mesma forma que o calor específico molar à pressão constante é

$$c_P = \frac{1}{\mathcal{N}}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{2.22}$$

Processo isotérmico: é um processo no qual a temperatura permanece constante, ou seja, $dT = 0$.

Processo adiabático: é um processo no qual o sistema não absorve e nem libera calor, ou seja, $đQ = 0$. Sendo assim, a eq. (2.8) passa a ser escrita como

$$dU_a = -\,đW_a. \tag{2.23}$$

2.4 Conclusão

Entender os processos termodinâmicos é de fundamental importância para o estudo da termodinâmica, pois é através destes que os sistemas mudam suas características macroscópicas, ou seja, mudam de estado termodinâmico.

2.5 Resumo

Nesta aula vimos detalhes de processos termodinâmicos. Os estados de equilíbrio possuem variáveis de estado bem definidas e, sendo assim, podem ser representados graficamente no espaço das variáveis de estado. A equação de estado relaciona estas variáveis e, portanto, o conjunto de pontos que satisfaz esta equação forma a superfície termodinâmica. Somente os processos reversíveis podem ser representados graficamente, pois seus estados intermediário são de equilíbrio e, portanto, podem ser representados através de pontos. No processos irreversíveis, os estados intermediários são de não equilíbrio e, consequentemente, não possuem características macroscópicas bem definidas, as quais são representadas por variáveis de estado. Sendo assim, não é possível representar graficamente um processo irreversível, pois este não pertence à superfície termodinâmica. Vimos como representar graficamente o trabalho através da área em um plano P-V. Sabemos agora classificar processos como isocórico, isobárico, isotérmico e adiabático, além de escrever de forma simplificada a primeira lei da termodinâmica para cada caso. Aprendemos duas definições importantes: capacidade térmica e calor específico.

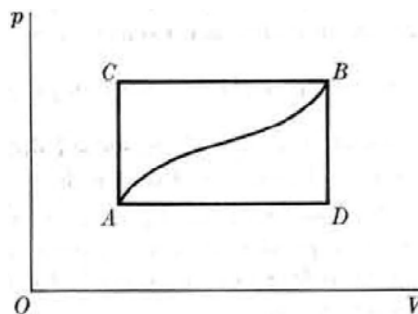



Figura 2.6: Para a ativ. 2.1 . (Figura retirada da ref. [2].)

2.6 Atividades

ATIV. 2.1. Quando um sistema sai do estado A para o estado B ao longo da trajetória ACB (ver fig. 2.6), ele absorve 80 J de calor e realiza 30 J de trabalho.
(a) Quanto de calor é absorvido pelo sistema ao longo da trajetória ADB, na qual o trabalho realizado é de 10 J?
(b) O sistema retorna do estado B ao estado A seguindo a trajetória curva, sendo realizado 20 J de trabalho sobre o sistema. O sistema absorveu ou liberou calor? Quanto?
(c) Se $U_A = 0$ e $U_D = 40$ J, determine o calor absorvido nos processos AD e AB. (Atividade retirada da ref. [2].)

Comentário: Revise qual a relação entre o trabalho e a área definida por uma curva num plano P-V. Além disso, como nesta questão temos envolvido energia interna, trabalho e calor, deve-se considerar a primeira lei da termodinâmica. Também é importante lembrar que, ao contrário do calor e do trabalho, a energia interna é uma variável de estado.

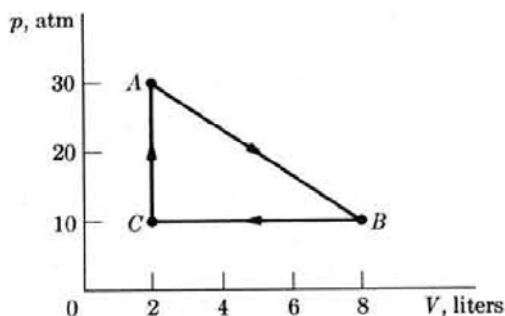



Figura 2.7: Para a ativ. 2.2 . (Figura retirada da ref. [2].)

ATIV. 2.2. Um gás experimenta o ciclo ilustrado na fig. 2.7 . Este ciclo se repete 100 vezes por minuto. Determine a potência associada em Watts. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: Potência é a razão entre energia e tempo.

ATIV. 2.3. O calor específico da maioria das substâncias (exceto para temperaturas muito baixas) pode ser expresso de maneira satisfatória através da equação empírica

$$c_P = a + 2bT - cT^{-2},$$

onde a, b e c são constantes e T é a temperatura absoluta.

(a) Calcular, em função de a, b e c, o calor necessário para elevar a temperatura de um mol da substância de T_1 a T_2, através de um processo isobárico.

(b) Calcular o calor específico médio à pressão constante entre as temperaturas T_1 e T_2.

(c) Para o magnésio os valores das constantes são $a = 25{,}7 \times 10^3$, $b = 3{,}13$ e $c = 3{,}27 \times 10^8$ quando c_P se expressa em J / K mol.

Calcular o calor específico do magnésio à pressão constante a 300 K e seu valor médio entre 200 K e 400 K. (Atividade adaptada da ref. [2].)

Comentário: O calor específico é obtido através da derivada do calor em relação à temperatura. Sendo assim, para se calcular a quantidade de calor é necessário integração. O valor médio de uma função distribuída uniformemente num intervalo $[x_1, x_2]$ pode ser ser obtido da seguinte forma

$$\langle f \rangle = \frac{1}{x_2 - x_1} \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx.$$

ATIV. 2.4. Demonstre que o valor do trabalho realizado por um sistema que sofre um processo cíclico com sentido anti-horário no plano P-V é negativo e que seu valor absoluto é igual à área delimitada pelo ciclo.

Comentário: É possível fazer esta demonstração de maneira análoga à que foi feita na eq. (2.5).

2.7 Próxima aula

Iremos, na aula seguinte, estudar o ciclo de Carnot, conhecer o conceito de entropia e enunciar a segunda e a terceira leis da termodinâmica.

Referências

[1] ALONSO, M; FINN, E. J. *Physics*. 2.ed. Addison-Wesley, 1986.

[2] ALONSO, M; FINN, E. J. *Fisica. Volumen III*: Fundamentos Cuanticos y Estadisticos. Edicion Revisada y Aumentada. Wilmigton: Addison-Wesley Iberoamericana, 1986.